PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/18613

C07D 201/12, C08J 11/14

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

20. Juni 1996 (20.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/04740

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. December 1995 (01.12.95)

(30) Prioritätsdaten:

08/355,286

12. December 1994 (12.12.94) US

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: BASSLER, Peter, Maria-Mandel-Strasse 18, D-68519 Viernheim (DE). KOPIETZ, Michael; Colgensteiner Weg 13, D-67269 Grunstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH. DE, DK, ES, FR, GB, GR. IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen einsreffen.

(54) Title: METHOD OF OBTAINING CAPROLACTAM BY HYDROLYTIC SPLITTING OF MOLTEN POLYCAPROLACTAM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON CAPROLACTAM DURCH HYDROLYTISCHE SPALTUNG VON GESCHMOLZENEM POLYCAPROLACTAM

(57) Abstract

Disclosed is a method of obtaining caprolactam from polymers containing caprolactam in the presence of superheated water. The proposed method is based on the use of polymers containing the repeating unit -[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]- or mixtures consisting essentially of: '40-99.99 wt.% of a polymer containing the repeating unit -{-N(H)-(CH2)5-C(O)-]-:0.01-50 wt.% of additives selected from the group consisting of inorganic fillers, organic and inorganic pigments and dyes; 0-10 wt.% of organic and/or inorganic additives; 0-40 wt.% of polymers which do not contain polyamide; 0-60 wt.% of polyamides with the exception of polycaprolactam and copolyamides based on caprolactam. These polymers or mixtures are brought into contact with superheated water at a temperature of 280-320 °C and at a pressure of 7.5-15 Mpa, the weight ratio of water to the polymer containing the repeating unit -[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]- being between 5:1 and 13:1 and the reaction time less than 3 hours. The reaction mixture consisting essentially of water and the polymers or mixture indicated above should contain no gaseous phase under the conditions of hydrolysis.

(57) Zusammenfassung

Gewinnung von Caprolactam aus caprolactamhaltigen Polymeren in Gegenwart von überhitztem Wasser, indem man Polymere, die die wiederkehrende Einheit -{-N(H)-(CH2)3-C(O)-}- enthalten, oder Mischungen, bestehend im wesentlichen aus 40 bis 99,99 Gew.-% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit -[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]-, 0,01 bis 50 Gew.- Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Oruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen, 0 bis 10 Gew.-% organische und/oder anorganische Additive, 0 bis 40 Gew.-% nicht-polyamidhaltige Polymere, 0 bis 60 Gew.-% Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von Caprolactam, mit überhitztem Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 280 bis 320 °C und einem Druck im Bereich von 7,5 bis 15 MPa, einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polymer mit der wiederkehrenden Einheit -[-N(H)-(CH2)3-C(O)-]- von 5:1 bis 13:1 und einer Reaktionszelt von unter 3 h in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß die Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Wasser und dem eingesetzten Polymeren oder der eingesetzten Mischung, unter den Bedingungen der Hydrolyse keine gasformige Phase enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osperreich	GA	Gabon	MR	Maurotanien
AU	Australica	GB	Vereinigses Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgion	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Paso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
N	Benin	IR.	trland	PL	Poles
BR	Brasilien	П	Italien	Pī	Portugal
BY	Belanus	SP.	Japan	RO	Ruminica
CA	Kanada	KB	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirginistan	SD	Sudan
CG	Konpo	KP	Demokratische Volkarepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Com d'Ivoire	K2	Kasachatan	SK	Slowskei
CM	Катрелью	ũ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tichad
CS	Tichechoslowakel	LU	Luxemburg	7G	Togo
cz	Techeckische Republik	LV	Lettland	TJ	Tedschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	13	Trinidad und Tobugo
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA.	Ukraine
PS	Spanien	MG	Madagaskar	บร	Vereinigte Station von Amerika
n	Firmland	ML	Mali	UZ	
FR	Prackreich	MN		VN	Usbekiştan
,) ideal cart.	SAWLA	Mongolei	414	Victnam

Verfahren zur G winnung von Caprolactam durch hydrolytische Spaltung von geschmolzenem Polycaprolactam

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von Caprolactam aus caprolactamhaltigen Polymeren in Gegenwart von überhitztem Wasser.

10

Des weiteren betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Recycling von Polycaprolactam-haltigen Abfällen.

15

In der US 4,605,762 wird ein kontinuierliches Verfahren zur hydrolytischen Depolymerisation von Kondensationspolymeren beschrieben, in dem Abfallmaterial, das während der Herstellung von Gegenständen aus den Kondensationspolymeren anfällt, einer wäßrigen Hydrolyse bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 300°C und einem Überdruck von mindestens 15 Atmosphären in einer speziellen Apparatur unterworfen wird. Bei dem genannten Verfahren wird die Hydrolyse mit unter hohem Druck stehendem Wasserdampf durchgeführt. Die Hydrolyse von Kondensationsprodukten, die Füllstoffe wie Glasfasern enthalten können oder von Blends wird jedoch nicht beschrieben.

In der US 3,939,153 wird ein Verfahren zur Herstellung von Caprolactam aus Polycaprolactam beschrieben, in dem eine Schmelze des 30 Polymers und überhitzter Wasserdampf kontinuierlich bei Temperaturen von mindestens 315°C miteinander in Kontakt gebracht werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist eine niedrige Ausbeute von maximal 20%.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Gewinnung von Caprolactam aus Polymeren, enthaltend als wiederkehrende Einheit

$$\sim [-N(H) \sim (CH_2)_5 - C(O) -] -,$$

40

oder aus Mischungen enthaltend solche Polymeren, zur Verfügung zu stellen, das höhere Ausbeuten an Caprolactam in Abwesenheit eines Katalysators liefert. Des weiteren sollte ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das es gestattet, Polycaprolactam-haltige 45 Abfälle mit einem Gehalt an anorganischen Füllstoffen unter Ge-

. 2

winnung von Caprolactam zu verw rten, ohne Einbußen an der Ausbeute hinnehmen zu müssen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Caprolactam aus 5 caprolactamhaltigen Polymeren in Gegenwart von überhitztem Wasser · gefunden, indem man Polymere, die die wiederkehrende Einheit

$$-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$$

10 enthalten, oder Mischungen, bestehend im wesentlichen aus

40 bis 99,99 Gew.-% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit $-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$

15 0,01 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen,

0 bis 10 Gew.-% organische und/oder anorganische Additive, 20 0 bis 40 Gew.-% nicht-polyamidhaltige Polymere,

0 bis 60 Gew. -- % Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der

Basis von Caprolactam,

25 mit überhitztem Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 280 bis 320 °C und einem Druck im Bereich von 7,5 bis 15 MPa, einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polymer mit der wiederkehrenden Einheit $-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$ von 5:1 bis 13:1 und einer Reaktionszeit von unter 3 h in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß die

30 Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Wasser und dem eingesetzten Polymeren oder der eingesetzten Mischung, unter den Bedingungen der Hydrolyse keine gasförmige Phase enthält.

Des weiteren wurde ein Vorrichtung zur Durchführung des 35 erfindungsgemäßen Verfahrens sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Recycling von Polycaprolactam-haltigen Abfällen gefunden.

Erfindungsgemäß geht man von Polymeren aus, die die wiederkeh-40 rende Einheit

$$-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$$

enthalten, oder von Mischungen, bestehend im wesentlichen aus 45

3

		•
	40 bis 99,99,	vorzugsweise von 70 bis 90 Gew% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit $-(-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-)-$
5	0,01 bis 50,	vorzugsweise von 4 bis 10 Gew% Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen,
	0 bis 10,	vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew% organische und/oder anorganische Additive,
10	0 bis 40,	vorzugsweise von 5 bis 25 Gew% nicht-polyamid- haltige Polymere,
	0 bis 60,	vorzugsweise von 10 bis 30 Gew% Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von
15		Caprolactam.

Bevorzugt setzt man als Polymer Polycaprolactam mit einer relativen Viskosität im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise von 2,0 bis 4,0 (gemessen bei einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C) ein. Man kann ferner auch Polycaprolactam einsetzen, das Oligomere im Bereich von 0,01 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, enthält. Prinzipiell kann man das erfindungsgemäße Verfahren auch ausführen, wenn man anstelle von Polycaprolactam Oligomere von 25 Caprolactam einsetzt.

Des weiteren kann man auch Copolyamide aus Caprolactam und anderen polyamidbildenden Monomeren, beispielsweise Salze, gebildet aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure, Sebacinsäure und 30 Terephthalsäure und einem Diamin wie Hexamethylendiamin und Tetramethylendiamin, vorzugsweise AH-Salz (aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin), und Lactame wie Laurinlactam einsetzen.

Nach bisherigen Beobachtungen können alle bekannten Polycaprolac35 tame nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Caprolactam umgesetzt werden, beispielsweise auch ein Polycaprolactam, das in Gegenwart von Mono- oder Dicarbonsäuren oder Aminen, die als
Kettenregler wirken, hergestellt wurde, wie Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure,

40

 C_4 - C_{10} -Alkandicarbonsäuren wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure und deren Mischungen,

45 C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure und deren Mischungen,

4

Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, die bis zu zwei Sulfonsäuregruppen, wobei hierunter auch die entsprechenden Alkalimetallsalze mitzuzählen sind, tragen konnen und deren Carbonsäuregruppen nicht benachbart sind, wie Terephthalsäure, Iso5 phthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 5-Sulphoisophthalsäure
sowie deren Natrium- und Lithiumsalz, und deren Mischungen, und
1,4-Piperazin-di(C1-C6-alkandicarbonsäuren) wie 1,4-Piperazindiessigsäure, 1,4-Piperazin-dipropionsäure, 1,4-Piperazin-dibutansäure, 1,4-Piperazin-dipentansäure, 1,4-Piperazin-dihexansäure.

Entsprechende Copolyamide sind dem Fachmann bekannt und nach Verfahren herstellbar, die beispielsweise in WO 93/25736, DE-A 14 95 198 und DE-A 25 58 480 beschrieben sind.

15

Als anorganische Füllstoffe kann man nach bisherigen Beobachtungen alle in der Konfektionierung von Polyamiden gebräuchlichen Füllstoffe wie Glasfasern, Calciumcarbonat und Talkum einsetzen. Als anorganische und organische Pigmente und Farbstoffe kann man nach bisherigen Beobachtungen alle zum Färben von Polyamiden gebräuchlichen Pigmente und Farbstoffe wie Titandioxid, Cadmiumsulfid, Eisenoxide oder Farbruße sowie die üblichen Spinnfarbstoffe wie Chrom- oder Kupferkomplexverbindungen, einsetzen.

- 25 Als organische und anorganische Additive kann man die üblichen Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung gegen ultraviolettes Licht, Antistatika und Flammschutzmittel einsetzen.
- 30 Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Phosphite und Abkömmlinge und substituierte Vertreter dieser Gruppe und Mischungen dieser Verbindungen sowie Kupferverbindungen wie Kupfer-(I)-iodid und Kupfer-(II)-acetat.

35

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone und Verbindungen des HALS-(hindered amine light stabilizer)-Typs, ferner eignen sich hierfür Mangan-(II)-Verbindungen.

40

Als Antistatika kann man die üblichen Stoffe, beispielsweise Polyalkylenoxide und Dezivate davon einsetzen.

Als Flammschutzmittel kann man die üblichen phosphor- und stick-45 stoff-phosphorhaltigen Verbindungen einsetzen wie Ester der Phosphorsäure, phosphorigen Säure und von Phosphon- und Phosphinsäure sowie tertiäre Phosphine und Phosphinoxide wie Triphenyl-

5

phosphinoxid, Phosphonnitrilchlorid, Phosphorsäureesteramide, Phosphorsäureamide, Phosphinsäureamide, Tris-(aziridinyl)-phosphinoxid und Tetrakis(hydroxy-methyl)phosphoniumchlorid.

5

Als nicht-polyamidhaltige Polymere kann man die üblichen thermoplastischen, technischen Polymere einsetzen wie Polymere auf der Basis von Ethylen, Propylen, Styrol sowie dessen Copolymere mit Butadien und Acrylnitril (ABS-Kunststoffe).

10

Als Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden hergestellt auf der Basis von Caprolactam, kann man beispielsweise Polyamid 66, Polyamid 610 und Polyamid 46 einsetzen.

15

Bevorzugt geht man Polycaprolactam mit einem Gehalt an anorganischen Füllstoffen, insbesondere Glasfasern, aus, das entsorgt werden soll oder von Abfällen, die bei der Polycaprolactamherstellung und dessen Verarbeitung zu Fäden, Folien, Spritzgußoder Extrusionsteilen anfallen, ferner geformte Gebrauchsgegenstände wie Folien, Verpackungen, Gewebe, Teppichbodenfasern, Fäden und extrudierte Teile, die entsorgt werden sollen.

Erfindungsgemäß bringt man die oben genannten Polymeren oder

25 Mischungen mit überhitztem Wasser, das eine Temperatur im Bereich von 280 bis 320, vorzugsweise von 295 bis 310, besonders bevorzugt von 300 bis 305°C und einen Druck im Bereich von 7,5 bis 15, vorzugsweise von 10 bis 15 MPa, besonders bevorzugt von 10 bis 12 MPa aufweist, in Kontakt, wobei man das Gewichtsverhältnis von 30 Wasser zu dem Polymer mit der wiederkehrenden Einheit

-[-N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]- im Bereich von 5:1 bis 13:1, vorzugsweise von 8:1 bis 13:1, wählt. Des weiteren wählt man erfindungsgemäß die Reaktionszeit unter 3 h, bevorzugt im Bereich von 15 bis 90 min, besonders bevorzugt von 30 bis 60 min.

35

Wesentlich für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß man die Bedingungen der Hydrolyse innerhalb der angegebenen Werte so wählt, daß die Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Wasser und dem eingesetzten Polymer, oder der eingesetzten Mischung, keine gasförmige Phase enthält. Nach bisherigen Beobachtungen führen gasförmige Anteile in der Reaktionsmischung zu Ausbeuteverlusten.

Die nach der Hydrolyse erhaltene Reaktionsmischung kann man wie 45 üblich aufarbeiten, beispielsweise indem man Caprolactam von gegebenenfalls vorhandenen Feststoffen wie Glasfasern, Füllstoffen,

35

Pigmenten usw. trennt und einer weiteren Reinigungsstufe, bevorzugt einer Destillation, zuführt.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Caprolactam 5 läßt sich natürlich wieder zu Polycaprolactam oder entsprechenden Copolymeren und Blends verarbeiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform schmilzt man die oben genannten Polymere oder Mischungen auf, indem man sie auf eine

10 Temperatur im Bereich von 250 bis 350°C, vorzugsweise von 290 bis 300°C erhitzt. Anschließend oder bevorzugt gleichzeitig verdichtet man die so erhaltene Schmelze auf einen Druck im Bereich von 7,5 bis 30, vorzugsweise von 10 bis 15 MPa, wobei man zweckmäßig den Druck so wählt, daß er geringfügig über dem Druck des überhitzten

15 Wassers liegt, mit dem die Schmelze (Schmelze A) anschließend in Kontakt gebracht wird, um so eine Rückströmung des überhitzten Wassers in die Aufschmelzvorrichtung (1) zu vermeiden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform führt man den Schmelzvorgang und das Verdichten gleichzeitig auf einem üblichen Extruder als Aufschmelzvorrichtung (1) durch.

Anschließend bringt man das überhitzte Wasser und die in der Aufschmelzvorrichtung (1) verdichtete Schmelze (Schmelze A) in einem Hydrolysereaktor (2) in Kontakt. Die Temperaturen und den Druck25 bereich wählt man erfindungsgemäß so, daß keine gasförmige Phase insbesondere während der Hydrolyse im Hydrolysereaktor vorliegt. Dabei liegen die Temperaturen im allgemeinen im Bereich von 280 bis 320, vorzugsweise von 290 bis 310, besonders bevorzugt von 300 bis 305°C, und der Druck in der Regel im Bereich von 7,5 bis 15, vorzugsweise von 10 bis 12 MPa. Die Verweilzeit im Hydrolysereaktor hängt im wesentlichen von der zugesetzten Menge an Wasser ab, bezogen auf die wiederkehrende Einheit -[N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]-, und liegt üblicherweise im Bereich von 15 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 60 min.

Als Hydrolysereaktor (2) kann man druckfeste Rohre verwenden, wobei der Hydrolysereaktor mit oder ohne Einbauten wie Mischelemente des Typs SMX der Fa. Sulzer versehen werden kann (s. Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) 650-654). In einer bevorzugten Aus-40 führungsform setzt man einen Rohrreaktor mit einem L/D-Verhältnis im Bereich von 20:1 bis 150:1, bevorzugt von 50:1 bis 120:1 ein.

Den Austrag des Hydrolysereaktors führt man in einer bevorzugten Ausführungsform in eine Entspannungsvorrichtung (3), die ein45 oder zweistufig sein kann, wobei sich durch den Druckabfall auf einen Bereich von 0,1 bis 1,6, vorzugsweise von 0,1 bis 0,4 kPa, im wesentlichen zwei Phasen bilden: eine gasförmige Phase B, ent-

haltend im wesentlichen Wasser und gegebenenfalls geringe Mengen an anderen flüchtigen Stoffen wie Caprolactam und Spuren flüchtiger Aminverbindungen und eine nichtgasförmige Phase C, enthaltend im wesentlichen die Hauptmenge an gespaltenem Caprolactam, sowie, 5 je nach eingesetzter Mischung, gegebenenfalls Zusatzstoffe wie Glasfasern, Pigmente, Additive etc. Üblicherweise trennt man die gasförmige und wasserdampfhaltige Phase B von der nichtgasförmigen Phase C in der Entspannungsvorrichtung (3) ab, wobei man bevorzugt in einer dafür geeigneten Apparatur, beispielsweise einer trennt und dann dem Wasser beimischt, das zur Hydrolyse der Poly-

- 10 Destillationsapparatur oder einer Verdampferstufe, das Wasser abmeren oder Mischungen in den Hydrolysereaktor (2) eingebracht wird.
- 15 Die nichtgasförmige Phase C, die in der Regel Wasser, gegebenenfalls Zusatzstoffe, organische und anorganische Additive, nichtpolyamidhaltige Polymere und Polyamide, mit Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von Caprolactam, und in der Regel 5 bis 20 Gew.-% Caprolactam
- 20 enthält, führt man in einer bevorzugten Ausführungsform einer Abtrennvorrichtung (4) zu, in der gegebenenfalls vorkommende nichtlösliche Anteile wie Zusatzstoffe, beispielsweise Glasfasern, Pigmente andere Polymere usw. entfernt werden.
- 25 Als Abtrennvorrichtung (4) kann man eine übliche Filtervorrichtung wie ein Bandfilter und ein rückspülbares Kerzenfilter oder andere übliche Apparate, die einen kontinuierlichen oder periodischen Austrag ermöglichen, verwenden, bevorzugt ein Bandfilter oder ein rückspülbares Kerzenfilter.

30

- Die von unlöslichen Bestandteilen befreite Lösung kann man nach an sich bekannten Methoden aufarbeiten, beispielsweise indem man das Wasser destillativ von Caprolactam trennt und analog zur Aufarbeitung der gasförmigen Phase B dem Hydrolysewasser zuführt,
- 35 und das Caprolactam einer Reinigungsstufe, beispielsweise der Reinigungstufe für Rohcaprolactam in einer bestehenden Caprolactam-Anlage, zuführt. Weitere Möglichkeiten wie das erfindungsgemäß erhaltene Caprolactam, so gewünscht, gereinigt werden kann, sind beispielsweise aus den EP-A 568,882 und 570,843 bekannt. Das
- 40 gereinigte Caprolactam steht dann im allgemeinen für eine weitere Verwendung, insbesondere zur Herstellung von PA 6, zur Verfügung.

Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet man erfindungsgemäß zum Recycling von Polycaprolactam-haltigen Abfällen wie gebrauchten 45 Teppichen, Teppichresten, Polyamid-6-Produktionsabfällen und Po-

8

lyamid-Gemischen, die bis zu 60 G w.-% Polyamide, die nicht auf Basis von Caprolactam hergestellt wurden, enthalten können.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber Verfahren 5 aus dem Stand der Technik sind die Spaltausbeuten von bis zu 96 %, kurze Verweilzeiten und geringere Mengen an behandlungsbedürftigen und zu entsorgenden Abfällen und Lösungsmitteln.

Beispiele

10

Beispiel 1

Einem 3-1-Rohrreaktor (Länge/Durchmesser-Verhältnis: 110:1) wurden stündlich 0,3 kg Polycaprolactam (Ultramid® BS 700, mit einer 15 relativen Viskosität von 2,7, gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei einer Temperatur von 23°C) mit einer Temperatur von 270°C und einem Druck von 20 MPa sowie 2,7 kg Wasser mit einer Temperatur von 290°C und einem Druck von 12 MPa zugeführt. Die durchschnittliche Verweilzeit betrug 60 min. Nach Verlassen des Reaktors wurde auf eine Temperatur von 115°C gekühlt und auf einen Druck von 0,1 kPa entspannt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt.

25

Beispiele 2 bis 11

Beispiel 1 wurde bei unterschiedlichen Wasser zu Polymer-Verhältnissen und unterschiedlichen Temperaturen wiederholt. Die Ergeb-30 nisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

35

40

Tabelle

ispiel	Beispiel GewVerhältnis von	Temperatur Druck	Druck	Verweilzeit	Ausbeute an
=	H ₂ O: Polycaprolactam				Caprolactam
		(၁ _၈)	(MPa)	(min)	(%)
-	10,2:1	. 290	12,0	35	75
2	10,6:1	292	12,0	51	92,5
3	10,0:1	296	12,0	54	93'6
4	10,4:1	296	12,0	09	94
2	8,0:1	300	12,0	70	92
9	8,3:1	300	12,0	89	90,1
7	11,0:1	305	12,0	09	96
æ	11,0:1	300	12,0	55	6 '56
6	13,0:1	300	12,0	55	96,4
10	11,0:1	320	13,0	20	85
11	10,0:1	300	13,0	06	80

Patentansprüche

 Verfahren zur Gewinnung von Caprolactam aus caprolactamhaltigen Polymeren in Gegenwart von überhitztem Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymere, die die wiederkehrende Einheit

$$-[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]-$$

enthalten, oder Mischungen, bestehend im wesentlichen aus 40 bis 99,99 Gew.-% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit

$$-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$$

0,01 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffen, ausgewählt aus der 15 Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen, 0 bis 10 Gew.-% organische und/oder anorganische Addi-20 tive, 0 bis 40 Gew.-% nicht-polyamidhaltige Polymere, Polyamide, mit der Ausnahme von Poly-0 bis 60 Gew.-% caprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von Caprolactam,

25

30

mit überhitztem Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 280 bis 320°C und einem Druck im Bereich von 7,5 bis 15 MPa, einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polymer mit der wiederkehrenden Einheit -[-N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]- von 5:1 bis 13:1 und einer Reaktionszeit von unter 3 h in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß die Reaktionsmischung, bestehend im wesentlichen aus Wasser und dem eingesetzten Polymeren oder der eingesetzten Mischung, unter den Bedingungen der Hydrolyse keine gasförmige Phase enthält.

35

- 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man folgende Schritte durchführt:
- (a) Aufschmelzen und Verdichten des Polymeren oder der
 Mischung auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 350°C
 und einen Druck im Bereich von 7,5 bis 30 MPa unter Erhalt einer Schmelze A,
 - (b) Mischen von Wasser mit einer Temperatur im Bereich von 280 bis 320°C und einem Druck im Bereich von 7,5 bis 15 MPa mit der Schmelze A in einem Hydrolysereaktor,

11

- (c) Austragen einer den Hydrolysereaktor verlassenden nichtgasförmigen Phase unter Entspannungsverdampfung unter Erhalt einer gasförmigen Phase B und einer nichtgasförmigen Phase C,
- 5 (d) Abtrennen von gegebenenfalls nichtflüssigen Anteilen in der nichtgasförmigen Phase C unter Erhalt einer flüssigen Phase D, enthaltend Caprolactam, und einer festen Phase E, und
- (e) gewünschtenfalls Überführen der in Stufe d) erhaltenen flüssigen Phase D in eine Reinigungsstufe für Caprolactam.
 - 3. Vorrichtung zur Gewinnung von Caprolactam aus Polymeren, die die wiederkehrende Einheit

15

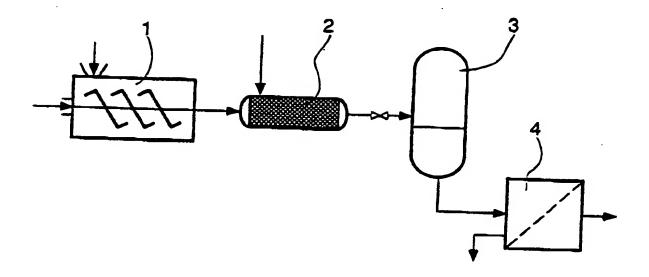
$$-[-N(H)-(CH_2)_5-C(O)-]-$$

enthalten, oder Mischungen, bestehend im wesentlichen aus 40 bis 99,99 Gew.-% eines Polymeren mit der wiederkehrenden Einheit

$$-[-N(H)-(CH2)5-C(O)-]~$$

- Zusatzstoffen, ausgewählt aus der 0.01 bis 50 Gew.-% 25 Gruppe, bestehend aus anorganischen Füllstoffen, organischen und anorganischen Pigmenten und Farbstoffen, organische und/oder anorganische Addi-0 bis 10 Gew.-% tive, nicht-polyamidhaltige Polymere, 30 0 bis 40 Gew.-% 0 bis 60 Gew.-% Polyamide, mit der Ausnahme von Polycaprolactam und Copolyamiden, hergestellt auf der Basis von Caprolactam,
- durch Hydrolyse mit überhitztem Wasser, bestehend im wesentlichen aus einer Aufschmelzvorrichtung (1), einem damit verbundenen Hydrolysereaktor (2) zum Mischen und zur Durchführung der Hydrolyse sowie einer mit dem Hydrolysereaktor (2) verbundenen Entspannungsvorrichtung (3) und einer Abtrennvorrichtung (4).
 - 4. Verwendung der Vorrichtung gemäß Anspruch 3 zum Recycling von polycaprolactamhaltigen Abfällen.
- 45 5. Verwendung der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 zum Recycling von polycaprolactam-haltigen Abfällen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anstelle von Polymeren, die die wiederkehrende Einheit -[-N(CH)-(CH₂)₅-C(O)-]- enthalten, Oligomere, die die wiederkehrende Einheit -[-N(H)-(CH₂)₅-C(O)-]- enthalten, einsetzt.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter that Application No PCT/EP 95/04740

			EP 95/04/40
A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER CO70201/12 C08J11/14		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	affeation and IPC	
	S SEARCHED		
IPC 6	documentation searched (classification system followed by classified CO7D CO8J	don symbols)	
Document	abon scarched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in th	e licids scarched
Electronic	data base consulted during the international search (maine of data ba	se and, where practical, search terr	ns used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the i	tlevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 939 153 (F.C.FOWLER) 17 F 1976 cited in the application	ebruary	1-6
	see the whole document		
A	US,A,4 605 762 (J.W.MANDOKI) 12 /	August	1-6
	cited in the application see the whole document		
P.Y	EP.A.O 676 394 (ALLIEDSIGNAL INC. October 1995	.) 11	1-6
	see the whole document		,
Y	EP,A,O 612 727 (BASE CORPORATION) August 1994	31	1-6
	see the whole document		
		-/	
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Pasent family members as	tured in annex.
·	ingones of Gred documents; sent defining the general state of the art which is not	"I later document published after	the international filing date nflict with the application but
'E' carier	pic or theory underlying the		
fling (L' document)	nor; the claimed invention r cannot be considered to n the document is taken alone		
o tatio	nor; the claimed invention we an investive step when the see or more other such docu-		
other: "P" docum	ent referring to an oral disclosure, use, estilition or means ent published prior to the international filing date but hur the priority date claimed	ments, such combination beir in the art. '&' document member of the sam	ng obvious to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the interna-	_
. 1	4 March 1996	26. 04. 96	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2220 HV Ripsvijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo nl, Far: (+31-70) 340-3016	Scruton-Evans	· 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Into snal Application No PCT/EP 95/04740

	abon) DOCUMEN							 	
pe Boeld .	Citation of docum	ent, with in	dication. W	ere approps	nate, of the s	ejevaví bazz	r&cet	 Relevant to cla	um No.
	WO,A,94 1994				(ATION	31 Mar	ch	1-6	
	see the	whole	docume	ent					
		•							
					•				
-									
			٠						
					·				
					•				
				•					
	1								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte onal Application No PCT/EP 95/04740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent mem	family ber(s)	Publication date
US-A-3939153	17-02-76	NONE		
US-A-4605762	12-08-86	CA-A-	1234569	29-03-88
EP-A-676394	11-10-95	US-A-	5457197	10-10-95
EP-A-612727	31-08-94	US-A- CA-A- JP-A-	5294707 2106797 6340766	15-03-94 26-08-94 13-12-94
WO-A-9406763	31-03-94	CA-A- EP-A-	2144326 0659176	31-03-94 28-06-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04740

1 1/2 40	ALCOHOLD THE BOTH A SHARE DELIGIOUS AND ASSESSMENT OF THE BOTH AND ASSESSMENT OF THE BOTH A	1 101/21	33/04/40
ÎPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07D201/12 C08J11/14		
Nach der I	internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK	
	erchierte gebiete		
IPK 6			
	erte aber meht zum Mindesprüfstoff gehorende Veröffendichungen,		
Walterio	ier internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenhank (Name der Datenbank und evd. verwend	kte Suchbegriffe)
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffendichung, soweit erforderlich unter Ang	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr, Anspruch Nr.
A	US,A,3 939 153 (F.C.FOWLER) 17.F 1976 in der Anmeldung erwähnt	ebruar	1-6
A	siehe das ganze Dokument US,A,4 605 762 (J.W.MANDOKI) 12.	Audust	1-6
	1986 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	, 12 and 1	
P,Y	EP,A,O 676 394 (ALLIEDSIGNAL INC 11.Oktober 1995 siehe das ganze Dokument	.)	1-6
Y	EP,A,O 612 727 (BASF CORPORATION) 31.August 1994 siehe das ganze Dokument)	1-6
	•••		
		-/	
X West	tere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siche Anhang Patendarmlie	
'A' Veroffe aber in	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als bezoeders bedeutsam anzusehen ist Dohument, das jedoch erst am oder nich dem internationalen idedanien veröffendicht worden ist	T Spitere Veröffendichung, die nach e oder dem Prioritätedenim veröffend Anmeldung nicht holisbert, sondern Erfindung zugenholliegenden Prinz Theorie angegeben ist	icht worden ist und mit der imit zum Verständnis des der ips oder der ihr Eugrundeliegenden
"L" Veröffe scheine andere soll od	milichung, die genignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lasten, oder durch die das Veröffentlichungsdahen einer en im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	error incid of the curus-cascilia I fr	nlichung nicht als mru oder auf machtet werden deutung die beanspruchte Erfindung tigteit berühend betrachtet
P' Veröffe	entischung, die nich auf eine mindliche Offenberung, enurgung, eine Austellung oder andere Maßnahmen bezieht	worden, wenn die Veröffendichung Veröffendichungen dieser Kategene diese Verbindung für einen Fachma '&' Veröffendichung, die Mitglied derse	mit einer oder mehreren anderen i in Verbindung gebracht wird und an naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche 4. März 1996	Abendedatum des unternationalen i 26. 04. 96	lecherchenbenchs
Name and I	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevallmächagter Bedremsteter	
	Europäischer Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,	Scruton-Evans, J	•
	Fax: (+31-70) 340-3016	Scrucon-Evans,	j

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten nales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04740

		PCT/EP 9	3/04/40
	ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Categorie,	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	wier i eie	Betr. Anspruch Nr.
4	WO.A.94 06763 (BASF CORPORATION) 31.März 1994 siehe das ganze Dokument		1-6
	·		
			-
	·		
	·		

1

Formblett PCT/ISA/210 (Fortuntung von Mart 2) (Juli 1997)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröllendichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

PCT/EP 95/04740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffendichung	Mitglied Patenti		Datum der Veröffentlichung
US-A-3939153	17-02-76	KEINE		
US-A-4605762	12-08-86	CA-A-	1234569	29-03-88
EP-A-676394	11-10-95	US-A-	5457197	10-10-95
EP-A-612727	31-08-94	US-A- CA-A- JP-A-	5294707 2106797 6340766	15-03-94 26-08-94 13-12-94
WO-A-9406763	31-03-94	CA-A- EP-A-	2144326 0659176	31-03-94 28-06-95